



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0090577  
(43) 공개일자 2014년07월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
H01L 51/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-0002238  
(22) 출원일자 2014년01월08일  
심사청구일자 없음  
(30) 우선권주장  
1300376.9 2013년01월09일 영국(GB)

(71) 출원인  
캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드  
영국 캠브리지 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠퍼른 비지니스 파크 캠퍼른 빌딩 2020  
수미토모 케미칼 컴퍼니 리미티드  
일본 도쿄도 주오쿠 신가와 2초메 27-1  
(72) 발명자  
험프리즈 마틴 제이  
영국 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠퍼른 비지니스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드  
부셱 플로렌스  
영국 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠퍼른 비지니스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드  
(74) 대리인  
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **방법 및 화합물**

(57) 요약

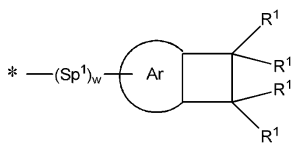
하기 화학식 I의 화합물을 포함하는 전구체 층을 침착시키고, 화학식 I의 화합물을 개환 첨가 반응으로 반응시키는 단계를 포함하되, 이때 화학식 I의 화합물은 그 자체와 반응하거나 또는 비-중합체성 공-반응물과 반응하는, 전자 소자, 예컨대 유기 발광 소자의 층을 형성하는 방법이 개시된다:

[화학식 I]

코어-(반응성 기)<sub>n</sub>

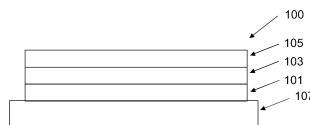
상기 식에서, 코어는 비-중합체성 코어 기이고; n은 1 이상이고; 각각의 경우에 동일하거나 상이할 수 있는 각각의 반응성 기는 하기 화학식 II의 기이다:

[화학식 II]



상기 식에서, Sp<sup>1</sup>은, 각각의 경우에 독립적으로, 스페이서 기를 나타내고; w는, 각각의 경우에 독립적으로, 0 또는 1이고; Ar은, 각각의 경우에 독립적으로, 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내고; R<sup>1</sup>은, 각각의 경우에 독립적으로, H 또는 치환체를 나타내되, 하나 이상의 R<sup>1</sup>은 치환체이고; \*는 화학식 II의 기가 상기 코어에 부착되는 지점이다.

**대표도** - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 화학식 I의 화합물을 포함하는 전구체 층을 침착시키고, 화학식 I의 화합물을 개환(ring-opening) 첨가 반응으로 반응시키는 단계

를 포함하되, 이때 화학식 I의 화합물은 그 자체와 반응하거나 또는 비-중합체성 공-반응물(co-reactant)과 반응하는, 전자 소자의 층을 형성하는 방법:

[화학식 I]

코어-(반응성 기)<sub>n</sub>

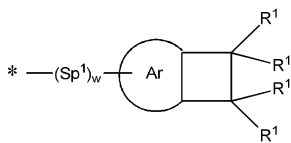
상기 식에서,

코어는 비-중합체성 코어 기이고;

n은 1 이상이고;

각각의 경우에 동일하거나 상이할 수 있는 각각의 반응성 기는 하기 화학식 II의 기이다:

[화학식 II]



상기 식에서,

Sp<sup>1</sup>은, 각각의 경우에 독립적으로, 스페이서 기를 나타내고;

w는, 각각의 경우에 독립적으로, 0 또는 1이고;

Ar은, 각각의 경우에 독립적으로, 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내고;

R<sup>1</sup>은, 각각의 경우에 독립적으로, H 또는 치환체를 나타내되, 하나 이상의 R<sup>1</sup>은 치환체이고;

\*는 화학식 II의 기가 상기 코어에 부착되는 지점이다.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 화학식 II의 기의 w는 1이고,

Sp<sup>1</sup>은 C<sub>1-20</sub> n-알킬 쇠로 이루어진 군으로부터 선택되며, 이때 상기 n-알킬 쇠의 하나 이상의 비-인접한 C 원자는 임의 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴, O, S, 치환된 N, 치환된 Si-C=O 및 -COO-로 대체될 수 있고, 상기 n-알킬 쇠의 하나 이상의 H 원자는 C<sub>1-5</sub> 알킬, F, 또는 아릴 또는 헤테로아릴 기로 대체될 수 있는, 방법.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

하나 이상의 R<sup>1</sup>은, 선형 또는 분지형 C<sub>1-20</sub> 알킬; C<sub>1-20</sub> 알콕시; 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴; 및 실릴로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

**청구항 4**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
 하나 이상의 화학식 II의 기는 단지 하나의 R<sup>1</sup> 치환체 기를 갖는, 방법.

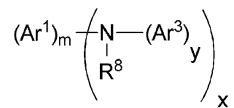
**청구항 5**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,  
 Ar은, 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있는 페닐인, 방법.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,  
 상기 코어는 하기 화학식 III의 기인, 방법:

[화학식 III]



상기 식에서,

Ar<sup>1</sup>은, 각각의 경우에 독립적으로, 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴을 나타내고;

Ar<sup>3</sup>은, 각각의 경우에 독립적으로, 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴을 나타내고;

R<sup>8</sup>은, 각각의 경우에 독립적으로, 치환체를 나타내고, 동일한 N 원자에 직접적으로 부착된 R<sup>8</sup>과 Ar<sup>3</sup>은 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

x는 양의 정수, 임의적으로는 1, 2 또는 3이고;

y는, 각각의 경우에 독립적으로, 0 또는 양의 정수, 임의적으로는 1 또는 2이고;

m은 각각의 경우에 양의 정수, 임의적으로는 1 또는 2이고;

화학식 II의 기 또는 각각의 기는, 각각의 경우에 독립적으로, Ar<sup>1</sup>; y가 양의 정수인 경우에 Ar<sup>3</sup>; 및 y가 0인 경우에 N 중 하나와 결합된다.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,  
 R<sup>8</sup>이 화학식 II의 기인, 방법.

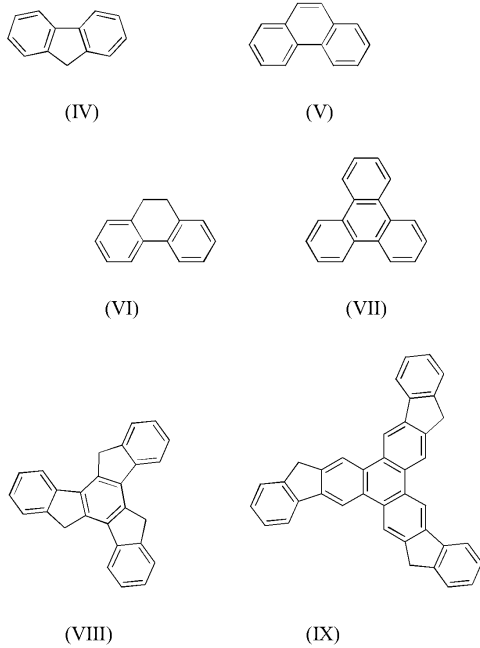
**청구항 8**

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,  
 Ar<sup>1</sup>은, 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있는 페닐, 및 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있는 융합된 아릴 또는 헤테로아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

Ar<sup>1</sup>은 하기 화학식 IV 내지 IX의 기로부터 선택되되, 이들 각각은 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있는, 방법:



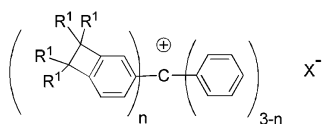
**청구항 10**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,  
화학식 I의 화합물은 이온성 화합물이고, 코어는 양이온 또는 음이온인, 방법.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서,  
화학식 I의 화합물은, 임의 치환되는 하기 화학식 Id의 화합물인, 방법:

[화학식 Id]



상기 식에서,  
X<sup>-</sup>는 음이온이다.

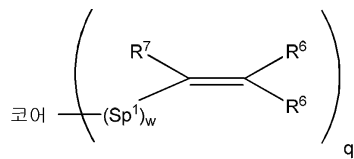
**청구항 12**

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,  
화학식 I의 화합물이 그 자체와 반응하여 상기 층을 형성하는, 방법.

**청구항 13**

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,  
화학식 I의 화합물이 하기 화학식 X의 친다이엔체(dienophile) 공-반응물과 반응하는, 방법:

[화학식 X]



상기 식에서,

코어,  $Sp^1$  및  $w$ 는 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 바와 같고;

$R^7$ 은 H 또는 치환체이고;

$R^6$ 은 H 또는 치환체이고;

$q$ 는 1 이상이다.

**청구항 14**

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전자 소자가, 애노드와 캐소드 사이에 발광 층을 포함하는 유기 발광 소자이고,

상기 반응된 층이 상기 애노드와 상기 발광 층 사이의 정공 수송 층인, 방법.

**청구항 15**

하기 화학식 I의 화합물:

[화학식 I]

코어-(반응성 기)<sub>n</sub>

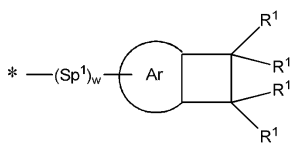
상기 식에서,

코어는 비-중합체성 코어 기이고;

$n$ 은 1 이상이고;

각각의 경우에 동일하거나 상이할 수 있는 각각의 반응성 기는 하기 화학식 II의 기이다:

[화학식 II]



상기 식에서,

$Sp^1$ 은, 각각의 경우에 독립적으로, 스페이서 기를 나타내고;

$w$ 는, 각각의 경우에 독립적으로, 0 또는 1이고;

Ar은, 각각의 경우에 독립적으로, 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내고;

$R^1$ 은, 각각의 경우에 독립적으로, H 또는 치환체를 나타내며, 하나 이상의  $R^1$ 은 치환체이고;

\*는 화학식 II의 기가 상기 코어에 부착되는 지점이다.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 전자 소자의 층을 형성하는 방법 및 화합물에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 활성 유기 물질을 함유하는 전자 소자는 유기 발광 다이오드(OLED), 유기 광 반응 소자(특히 유기 광 기전 소자 및 유기 광센서), 유기 트랜지스터 및 메모리 어레이 소자 등과 같은 소자에 사용하기 위해 점점 더 많은 관심을 받고 있다. 활성 유기 물질을 함유하는 소자는 낮은 중량, 낮은 전력 소비 및 가요성 등과 같은 이점을 제공한다. 또한, 용해성 유기 물질을 사용하면 소자 제조에 용액 가공, 예를 들어 잉크젯 인쇄 또는 스핀-코팅을 이용할 수 있다.

[0003] OLED 소자는 애노드를 갖는 기관, 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이의 유기 발광 층을 포함할 수 있다.

[0004] OLED 소자의 작동 동안 애노드를 통해 소자 내로 정공이 주입되고 캐소드를 통해 전자가 주입된다. OLED 소자 내에 존재하는 발광 물질의 최고 점유 분자 궤도(HOMO)의 정공 및 최저 비점유 분자 궤도(LUMO)의 전자가 합쳐져서 그의 에너지를 광으로 방출하는 여기자(exciton)를 형성한다.

[0005] OLED 소자 내에서, 발광 물질은 발광 층 내의 도판트로서 사용될 수 있다. 발광 층은 반도체성 호스트 물질 및 발광 도판트를 포함할 수 있고, 에너지는 호스트 물질로부터 발광 도판트로 전달될 것이다. 예를 들어, 문헌 [J. Appl. Phys. 65, 3610, 1989]에서는 형광성 발광 도판트(즉, 단일항 여기자의 붕괴에 의해 발광하는 발광 물질)로 도핑된 호스트 물질을 개시하고 있다.

[0006] OLED의 하나 이상의 유기 층의 형성은 용매 중의 용액으로부터 이들 층을 형성하기 위해 사용되는 물질을 침착시키고, 이어서 용매를 증발시킴으로써 수행될 수 있다. 적합한 용액 가공 방법의 예는 코팅 방법, 예컨대 스핀-코팅 또는 침지-코팅 및 인쇄 방법, 예컨대 잉크젯 인쇄 또는 롤-투-롤(roll-to-roll) 인쇄를 포함한다.

[0007] 다수 개의 유기 층을 포함하는 소자에서, 제 1 침착 유기 층은, 추가 유기 층의 용액 가공에 의한 형성에 사용되는 용매에 의한 상기 제 1 침착 층의 용해를 방지하기 위해, 용액 가공 방법에 의한 추가의 유기 층의 침착 이전에 가교결합에 의해 불용성으로 될 수 있다.

[0008] WO 2005/049689는, 이중 결합, 삼중 결합, 이중 결합의 동일 반응계내 형성이 가능한 전구체, 또는 헤테로환형 첨가 중합성 기를 비롯한 가교결합성 기로 치환된 플루오렌 반복 단위를 포함하는 중합체를 개시한다. 벤조사이클로부탄(BCB)이 예시적 가교결합성 기로서 개시되어 있다.

[0009] WO 2010/013723은 이중 결합 기 및 BCB 기를 포함하는 중합체를 개시한다.

[0010] 문헌[Mariet et al., Tetrahedron 60, 2004, 2829-2835]은 상응하는 벤조사이클로부탄으로부터의 자일렌의 형성을 위한 추정 형성 에너지(calculated formation energy)를 개시한다.

[0011] WO 2012/003485 및 WO 2012/003482는 벤조사이클로부탄으로 치환된 정공-수송 화합물들의 반응에 의해 형성된 정공-수송 층을 개시한다.

**발명의 내용**

[0012] 제 1 양태에서, 본 발명은, 하기 화학식 I의 화합물을 포함하는 전구체 층을 침착시키고 화학식 I의 화합물을 개환 첨가 반응으로 반응시키는 단계를 포함하되, 이때 화학식 I의 화합물은 그 자체와 반응하거나 비-중합체성 공-반응물과 반응하는, 전자 소자의 층을 형성하는 방법을 제공한다:

[0013] [화학식 I]

[0014] 코어-(반응성 기)<sub>n</sub>

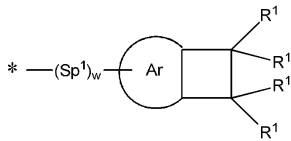
[0015] 상기 식에서,

[0016] 코어는 비-중합체성 코어 기이고;

[0017] n은 1 이상이고;

[0018] 각각의 경우에 동일하거나 상이할 수 있는 각각의 반응성 기는 하기 화학식 II의 기이다:

[0019] [화학식 II]



[0020]

[0021] 상기 식에서,

[0022]  $Sp^1$ 은 각각의 경우에 독립적으로 스페이서 기를 나타내고;

[0023] w는 각각의 경우에 독립적으로 0 또는 1이고;

[0024] Ar은 각각의 경우에 독립적으로 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내고;

[0025]  $R^1$ 은 각각의 경우에 독립적으로 H 또는 치환체를 나타내되, 단 하나 이상의  $R^1$ 은 치환체이고;

[0026] \*은 화학식 II의 기가 상기 코어에 부착되는 지점이다.

**도면의 간단한 설명**

[0027] 이하에서는 도면을 참조하여 본 발명을 더 상세히 설명한다.

도 1은 본 발명의 실시양태에 따른 OLED를 도시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0028] 도 1(특정 축척으로 도시한 것은 아님)은 본 발명의 실시양태에 따른 OLED(100)를 개략적으로 도시한 것이다. OLED(100)는 기관(107) 위에 있으며, 애노드(101), 캐소드(105) 및 애노드와 캐소드 사이의 발광 층(103)을 포함한다. 애노드와 캐소드 사이에, 비제한적으로, 전하-수송 층, 전하-차단 층, 전하 주입 층 및 여기자-차단 층을 비롯한 추가적인 층(도시되어 있지 않음)이 제공될 수 있다. 상기 발광 층은 형광 및/또는 인광 발광 물질을 함유할 수 있다. 발광 층의 발광 물질은 소분자, 중합체성 또는 덴드리머성 발광 물질일 수 있다. 상기 소자는 하나 초과 발광 층을 함유할 수 있다.

[0029] 하나 이상의 추가적인 층을 포함하는 예시적인 OLED 구조는, 애노드/정공-주입 층/발광 층/캐소드; 애노드/정공-수송 층/발광 층/캐소드; 애노드/정공-주입 층/정공-수송 층/발광 층/캐소드; 애노드/정공-주입 층/정공-수송 층/발광 층/전자-수송 층/캐소드를 포함한다.

[0030] 화학식 I의 화합물은 발광 층, 정공-수송 층, 전자-수송 층, 정공-차단 층, 전자-차단 층 또는 여기자-차단 층 중 하나 이상의 형성에 사용될 수 있다. 화학식 I의 화합물의 코어는, 화학식 I의 화합물이 형성에 사용되는 층에서 필요한 작용능에 따라 선택될 수 있다.

[0031] 화학식 I의 화합물의 반응에 의해 형성된 층은, 화학식 I의 화합물의 반응 생성물(그 자체와 반응되거나 비-중합체성 공-반응물과 반응됨)로 본질적으로 구성될 수 있거나, 또는 하나 이상의 추가 물질을 함유할 수 있다. 바람직하게는, 화학식 I의 화합물을 함유하는 층을 형성하기 위해 사용되는 조성물은, 개환 반응으로 화학식 I의 화합물과 반응할 수 있는 중합체성 물질을 실질적으로 포함하지 않는다. 화학식 I의 화합물을 함유하는 층은 어떠한 중합체도 실질적으로 포함하지 않을 수 있다.

[0032] 바람직한 배열에서, 화학식 I의 화합물은 애노드와 발광 층(들) 사이에 제공되는 정공-수송 층을 형성하기 위해 사용된다. 이 경우 발광 층(들)에 사용하기 위한 발광 물질은 소분자, 중합체성 및 덴드리머성 발광 물질, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 발광 층에 사용하기 위한 중합체는 공액 및 비-공액 중합체를 포함한다. 발광 층의 중합체는 아릴렌 반복 단위, 예컨대 플루오렌 반복 단위 또는 페닐렌 반복 단위; 및 아릴아민 반복 단위로 부터 선택되는 하나 이상의 반복 단위를 포함할 수 있다. 발광 층은 단일 물질, 예컨대 발광 중합체를 함유할

수 있거나, 또는 이는 2종 이상의 물질, 예컨대 호스트 물질 및 발광 도판트를 함유할 수 있다. 예시적 인광 발광 물질은 이리듐, 백금, 팔라듐, 루테튬 및 로듐의 전이 금속 착체를 포함한다.

[0033] 또 다른 바람직한 배열에서, 화학식 I의 화합물은 발광 층을 형성하는 데 사용된다. 이 배열에서, 발광 층은 발광 도판트, 임의적으로는 인광성 전이 금속 착체를 추가로 포함할 수 있고, 화학식 I의 화합물의 반응에 의해 생성된 물질은 호스트 물질로서 기능할 수 있다.

[0034] 이들 층 각각은 화학식 I의 화합물을 함유하는 층을 침착시키고 상기 침착된 층의 화학식 I의 화합물을 반응시킴으로써 형성될 수 있다. 화학식 I의 화합물은 하나 이상의 용매에 용해된 화합물을 포함하는 배합물로부터 침착될 수 있고, 이어서 상기 하나 이상의 용매를 증발시켜 화학식 I의 화합물을 포함하는 층을 수득할 수 있다. 코팅 및 인쇄 방법을 비롯한 임의의 용액 가공 방법이 화학식 I의 화합물을 포함하는 층을 침착시키기 위해 사용될 수 있다.

[0035] 화학식 I의 화합물을 함유하는 층의 반응은 특히 반응이 고분자량 생성물(예컨대, 중합체)를 생성하는 경우 상기 층의 용해도를 낮출 수 있다. 이후 추가의 층이 용액 가공 방법을 이용하여 반응되는 층의 상부 상에 침착될 수 있다. 용해도 감소는, 용매 또는 용매 혼합물 중의 화학식 I의 화합물의 층의 용해도를 측정하고, 이를 화학식 I의 화합물의 반응 후의 층의 용해도와 비교하여 측정될 수 있다. 용해도는 용매 또는 용매 혼합물로 세척하기 전후의 층의 두께를 측정함에 의해 측정될 수도 있다.

[0036] 화학식 I의 화합물

[0037] 화학식 I의 화합물은 비-중합체성이다. 본원에 기재된 "비-중합체성" 화합물은 다분산도를 갖지 않는 화합물 및/또는 5,000 돌턴 미만 또는 3,000 돌턴 미만의 분자량을 갖는 화합물을 포함할 수 있다.

[0038] 화학식 I의 화합물은 코어와 이에 부착된 하나 이상의 화학식 II의 반응성 기를 함유한다. 임의적으로, 화학식 I의 n은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10이다.

[0039] 화학식 II의 반응성 기는 하나 이상의 치환체 R<sup>1</sup>으로 치환된 사이클로부탄 고리를 함유한다.

[0040] 임의적으로, 하나 이상의 R<sup>1</sup>은 선형 또는 분지형 C<sub>1-20</sub> 알킬; C<sub>1-20</sub> 알콕시; 하나 이상의 치환체, 예컨대 C<sub>1-10</sub> 알킬 기, C<sub>1-10</sub> 플루오로알킬 기 및 불소로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 예컨대 페닐; 및 치환된 규소, 예컨대 트라이(하이드로카빌)실릴(이때, 하이드로카빌은 각각의 경우에 C<sub>1-10</sub> 알킬, 비치환된 페닐 및 하나 이상의 C<sub>1-10</sub> 알킬 기로 임의 치환되는 페닐로부터 선택됨)로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 하나 이상의 R<sup>1</sup>은 선형 또는 분지형 C<sub>1-20</sub> 알킬 또는 C<sub>1-20</sub> 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0041] 임의적으로, 하나 이상의 화학식 II의 기는 단지 하나의 R<sup>1</sup> 치환기만을 갖는다.

[0042] 임의적으로, Ar은, 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있는 페닐이다. 임의적으로, 치환체는 하나 이상의 비-인접 C 원자가 O, S, CO 또는 COO로 대체될 수 있고 하나 이상의 H 원자가 F로 대체될 수 있는 C<sub>1-20</sub> 알킬로부터 선택된다.

[0043] 예시적 스페이서 기 Sp<sup>1</sup>은 하기를 포함한다:

[0044] - 임의 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴 기, 예컨대 하나 이상의 C<sub>1-10</sub> 알킬 기로 임의 치환되는 페닐 기; 및

[0045] - C<sub>1-20</sub> n-알킬 쇠(이때, n-알킬 쇠의 하나 이상의 비-인접 C 원자는 임의 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴, O, S, 치환된 N, 치환된 Si, -C=O 및 -COO-로 대체될 수 있고, n-알킬 쇠의 하나 이상의 H 원자는 C<sub>1-5</sub> 알킬, F 또는 아릴 또는 헤테로아릴 기로 대체될 수 있다. 치환된 N 및 치환된 Si에 대한 예시적 치환체는 C<sub>1-10</sub> 알킬이다. C 원자가 아릴 또는 헤테로아릴 기로 대체되는 경우, 아릴 또는 헤테로아릴 기는 바람직하게는 하나 이상의 C<sub>1-10</sub> 알킬 기로 임의 치환되는 페닐이다.).

[0046] 바람직한 스페이서 기는 C<sub>1-30</sub> 하이드로카빌 기, 예컨대 분지형 또는 선형 C<sub>1-20</sub> 알킬 및 페닐-C<sub>1-20</sub> 알킬로부터 선택된다. 임의적으로, 스페이서 기는 2개 이상 또는 3개 이상의 지방족 탄소 원자를 포함한다.

- [0047] 예시적인 화학식 I의 화합물의 코어는, 아민; 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족 기; C<sub>1-10</sub> 알칸, 임의적으로 탄소 원자; 및 양이온성 또는 음이온성 기를 포함한다.
- [0048] 하나의 실시양태에서, 코어는 하나 이상의 반응성 기로 치환되는 작용기, 예컨대 정공-수송 기, 전자-수송 기, 여기자-차단 기 또는 도판트 기일 수 있다.
- [0049] 또 다른 실시양태에서, 화학식 I의 화합물의 코어는 단순히 2개 이상의 반응성 기를 연결하는 연결 기, 예를 들면 C<sub>1-40</sub> 하이드로카빌 기, 예컨대 탄소 원자, 페닐 기 또는 테트라페닐메탄 기일 수 있다. 이 경우, 작용기는 이후 더욱 상세하게 기재되는 공-반응물의 코어로서 제공될 수 있다.
- [0050] 여기자-차단 코어를 갖는 화학식 I의 화합물은, 여기자-차단 층에 사용될 수 있고, 상기 코어가 사용되는 발광 층의 발광 물질보다 높은 최저 여기 단일항 상태 S<sub>1</sub> 또는 최저 여기 삼중항 상태 T<sub>1</sub>을 가질 수 있다.
- [0051] 예시적 정공-수송 화합물은, 상기 화합물이 사용되는 발광 물질과 동일하거나 보다 음성인 최고 점유 분자 궤도(HOMO) 준위를 가질 수 있다. 정공-수송 화합물은 5.0 eV보다 큰, 5.1 eV 보다 큰, 또는 5.3 eV 보다 큰(즉, 이들 값보다 진공 준위로부터 멀리 있음) HOMO 준위를 가질 수 있다.
- [0052] 예시적 전자-수송 화합물은, 상기 화합물이 사용되는 발광 물질과 동일하거나 보다 음성인 최저 비점유 분자 궤도(LUMO) 준위를 가질 수 있다. 전자-수송 화합물은 3 eV 이하(즉, 이 값보다 진공 준위로부터 더 멀지 않음)의 LUMO 준위를 가질 수 있다.
- [0053] HOMO 및 LUMO 준위는 구형과 순환 전류전압법에 의해 측정될 수 있다. 방향족 또는 헤테로방향족 코어 기는 페닐 및 융합된 아릴 기를 포함하고, 이들 각각은, (화학식 II의 기 이외의) 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있다. 아릴 또는 헤테로아릴 코어에 대한 예시적 치환체는 C<sub>1-60</sub> 하이드로카빌 기, 예컨대 C<sub>1-20</sub> 알킬; 비치환된 페닐; 및 하나 이상의 C<sub>1-20</sub> 알킬 기로 치환된 페닐을 포함한다.
- [0054] 상기 코어는 아민을 포함할 수 있다. 아민은 정공-수송 작용능을 제공할 수 있고, 아민 코어를 함유하는 화합물은 OLED의 정공-수송 또는 발광 층에 사용될 수 있다.
- [0055] 상기 코어는 하기 화학식 III의 기일 수 있다:
- [0056] [화학식 III]
- $$(Ar^1)_m \left( \begin{array}{c} N-(Ar^3) \\ | \\ R^8 \\ y \end{array} \right)_x$$
- [0057]
- [0058] 상기 식에서,
- [0059] Ar<sup>1</sup>은 각각의 경우에 독립적으로 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내고;
- [0060] Ar<sup>3</sup>은 각각의 경우에 독립적으로 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내고;
- [0061] R<sup>8</sup>은 각각의 경우에 독립적으로 치환체를 나타내고, 동일한 N 원자에 직접 부착된 R<sup>8</sup> 및 Ar<sup>3</sup>은 연결되어 고리를 형성할 수 있고;
- [0062] x는 양의 정수, 임의적으로는 1, 2 또는 3이고;
- [0063] 각각의 경우에 y 는 독립적으로 0 또는 양의 정수, 임의적으로는 1 또는 2이고;
- [0064] 각각의 경우에 m은 양의 정수, 임의적으로는 1 또는 2이고;
- [0065] 이때 화학식 II의 상기 또는 각각의 기는, 각각의 경우에 독립적으로 Ar<sup>1</sup>; Ar<sup>3</sup>(y가 양의 정수인 경우); 및 N(y가 0인 경우) 중 하나에 결합된다.

[0066] x가 1보다 큰 경우, 각 N 원자는  $-(Ar^3)_y-$ (이때, y는 정수임)에 의해 분리된다.

[0067] 임의적으로, 각각의 경우에  $Ar^3$ 은 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있는 페닐 또는 융합된 아릴이다.

[0068]  $Ar^3$ 에 대한 예시적인 치환체는 하기를 포함한다:

[0069] -  $C_{1-20}$  알킬(이때, 알킬 기의 하나 이상의 비-인접 C 원자는 O, S, COO 또는 CO로 대체될 수 있고 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있음); 및

[0070] - 화학식 II의 기.

[0071] 임의적으로, 각각의 경우에  $R^8$ 은 독립적으로  $C_{1-60}$  하이드로카빌로부터 선택될 수 있다.

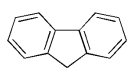
[0072] 임의적으로, 하나 이상의  $R^8$ 은 화학식 II의 기이다.

[0073] 임의적으로, 각각의 경우에  $R^8$ 은 독립적으로 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴 기  $Ar^2$ , 임의적으로는 페닐로부터 선택된다. 임의적으로,  $Ar^2$ 의 치환체는  $C_{1-40}$  하이드로카빌, 임의적으로는  $C_{1-20}$  알킬로부터 선택된다.

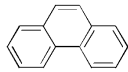
[0074] 하나의 임의적 배열에서,  $Ar^1$ 은 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있는 페닐이다.

[0075] 또 다른 임의적 배열에서,  $Ar^1$ 은 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있는 융합된 아릴 또는 헤테로아릴 기이다.

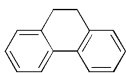
[0076] 예시적인 융합된 아릴 기  $Ar^1$ 은 하기 화학식 IV 내지 IX의 기를 포함하며, 이들 각각은 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있다:



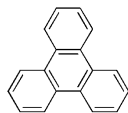
(IV)



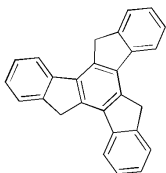
(V)



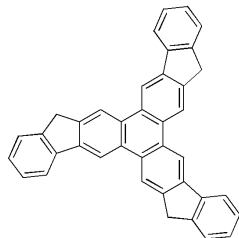
(VI)



(VII)



(VIII)



(IX)

[0077]

[0078] 존재하는 경우,  $Ar^1$ 의 치환체는 하기로부터 선택되는 치환체  $R^9$ 로부터 선택될 수 있다:

[0079] -  $C_{1-60}$  하이드로카빌;

[0080] -  $C_{1-20}$  알킬(이때, 알킬 기의 하나 이상의 비-인접 C 원자는 O, S, COO 또는 CO로 대체될 수 있고 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있음); 및

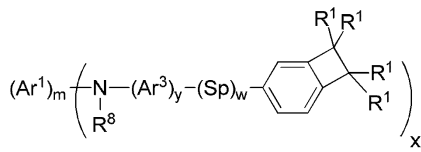
[0081] - 화학식 II의 기.

[0082] 화학식 II의 기 이외의 치환체 R<sup>9</sup>, 예컨대 C<sub>1-20</sub> 알킬은 화학식 I의 화합물의 용해도를 증가시킬 수 있다.

[0083] 치환체는, 방향족 탄소 원자 상에 제공될 수 있거나, (존재하는 경우) Ar<sup>1</sup>의 비-방향족(sp<sup>3</sup>-혼성화) 고리 탄소 원자 상에 제공될 수 있다. 임의적으로, 단위 (IV) 내지 (IX)의 비-방향족 고리 탄소 원자는 1 또는 2개의 치환체 R<sup>9</sup>로 치환된다.

[0084] y가 양의 정수인 경우, Ar<sup>3</sup>은 하나 이상의 화학식 II의 기로 치환될 수 있다. 이 경우, 화학식 I의 화합물은 하기 화학식 Ia를 가질 수 있다:

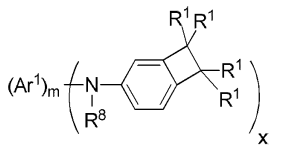
[0085] [화학식 Ia]



[0086]

[0087] y = 0인 경우, 화학식 II의 기는 하기 화학식 Ib의 화합물에서 예시되는 바와 같이 N에 부착될 수 있다:

[0088] [화학식 Ib]

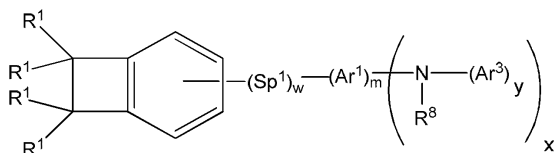


[0089]

[0090] 화학식 Ia 및 Ib의 화합물에서, n은 x와 동일할 수 있다.

[0091] 화학식 I의 화합물은 n = 1인 하기 화학식 Ic를 가질 수 있지만, 다른 실시양태에서 화학식 I의 화합물은 n이 1 초과일 수 있는 화학식 Ic를 갖는다:

[0092] [화학식 Ic]

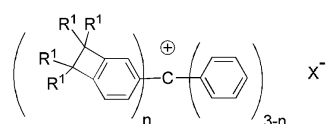


[0093]

[0094] 추가 실시양태에서, N 및 Ar<sup>3</sup> 중 하나 또는 둘다와 Ar<sup>1</sup>은 모두 화학식 II의 기로 치환된다.

[0095] 또 다른 실시양태에서, 화학식 I의 화합물은 이온성 화합물일 수 있고, 코어는 양이온 또는 음이온일 수 있다. 임의적으로, 코어는 탄소양이온을 포함한다. 임의적으로, 화학식 I의 화합물은 임의 치환되는 하기 화학식 Id의 화합물이다:

[0096] [화학식 Id]



[0097]

[0098] 상기 식에서,

[0099] X<sup>-</sup>는 음이온이다.

[0100] 예시적인 음이온은 보레이트, 예컨대 화학식 B(Ar<sup>7</sup>)<sub>4</sub>-의 보레이트(이때, 각각의 경우에 Ar<sup>7</sup>은 독립적으로 아릴

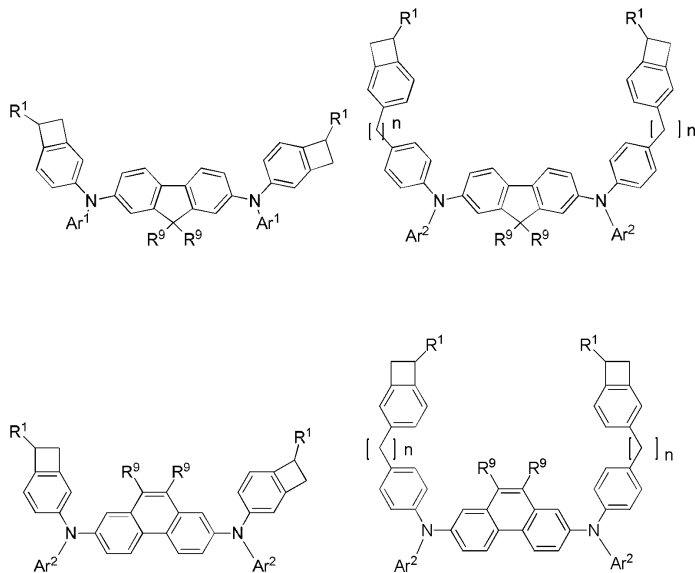
및 헤테로아릴로부터 선택되고, 각  $Ar^7$ 은 독립적으로 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환된다. 예시적인  $Ar^7$ 은 비치환된 페닐 및 하나 이상의 알킬, 불소 또는 플루오로알킬 기로 치환된 페닐을 포함한다. 보레이트의 구체적 예는  $B(C_6F_5)_4$  및  $B(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4$ 이다.

[0101] 화학식 Id의 화합물에 대한 임의적 치환체는  $C_{1-20}$  알킬로부터 선택될 수 있으며, 이때, 하나 이상의 비-인접 C 원자는 O, S, CO 또는 COO로 대체될 수 있고 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있다.

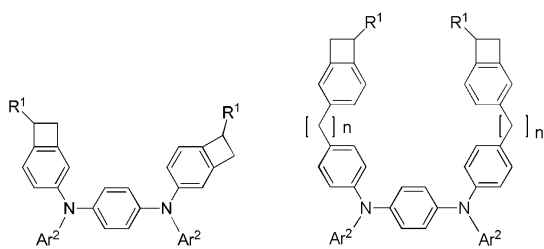
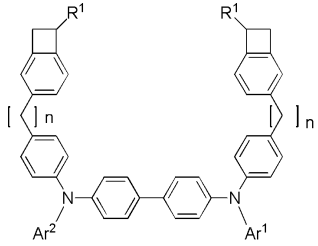
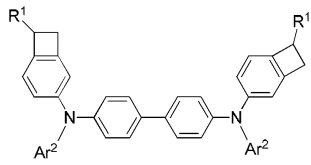
[0102] 이온성의 화학식 I의 화합물은, 화학식 I의 화합물이 사용되는 층의 다른 성분들과 반응되는 도판트로서 사용될 수 있다.

[0103] 예시적인 헤테로아릴-함유 코어 기는 트리아진 및 트라이페닐트리아진이다.

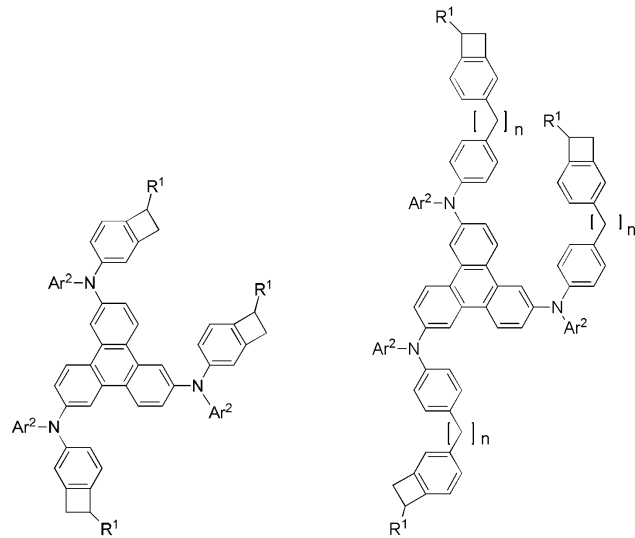
[0104] 예시적인 화학식 I의 화합물은 하기에 예시되며, 여기서 각  $R^1$ 은 치환체이다. 하기 화합물은 화학식 II의 기의 사이클로부탄 고리 상의  $R^1$ 의 구체적 치환 위치를 예시하지만, 치환기  $R^1$ 은 사이클로부탄 고리 상의 어느 위치에도 제공될 수 있음을 이해할 것이다. 화학식 I의 화합물의 합성 및 사용은,  $R^1$ 이 사이클로부탄 고리 상의 단일 위치에 있는 단일 이성질체 또는 이성질체 혼합물의 합성 및 사용을 포함할 수 있다.



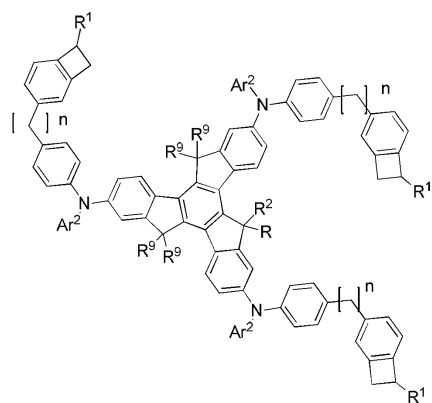
[0105]

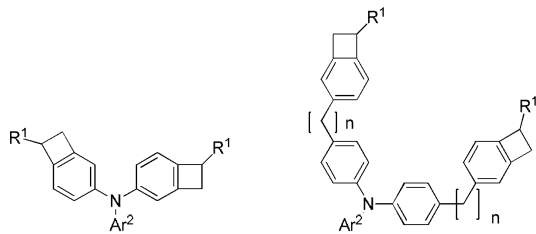
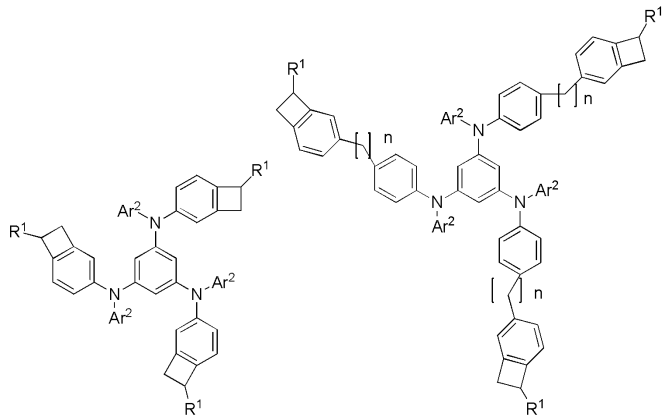
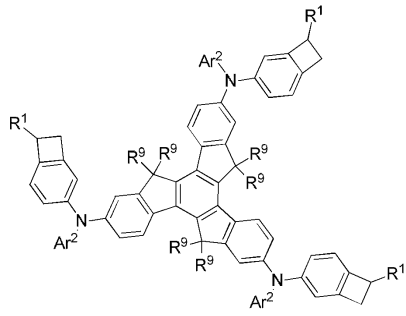


[0106]

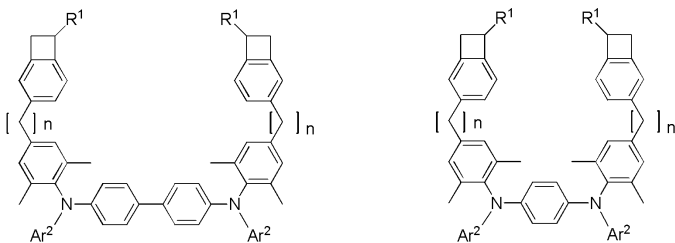
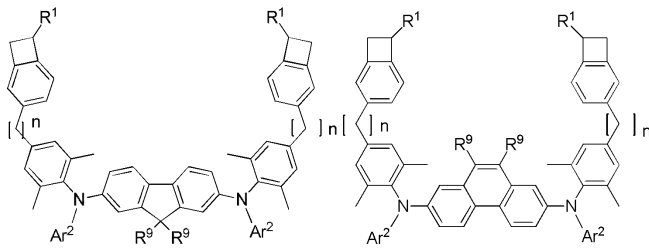


[0107]

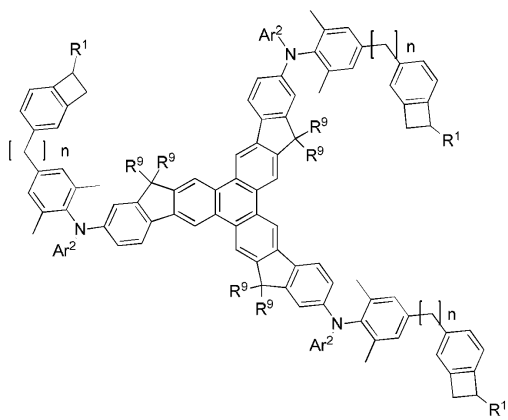
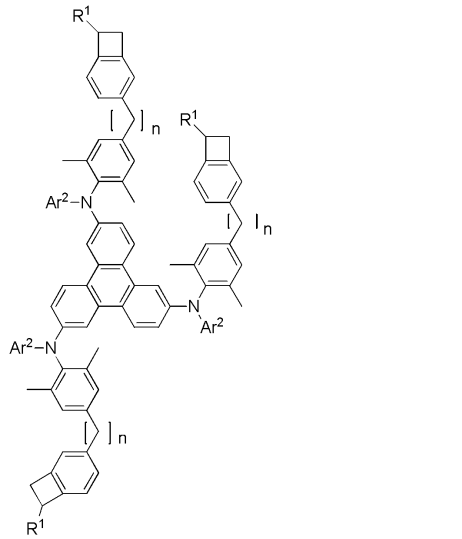




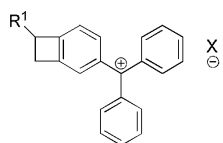
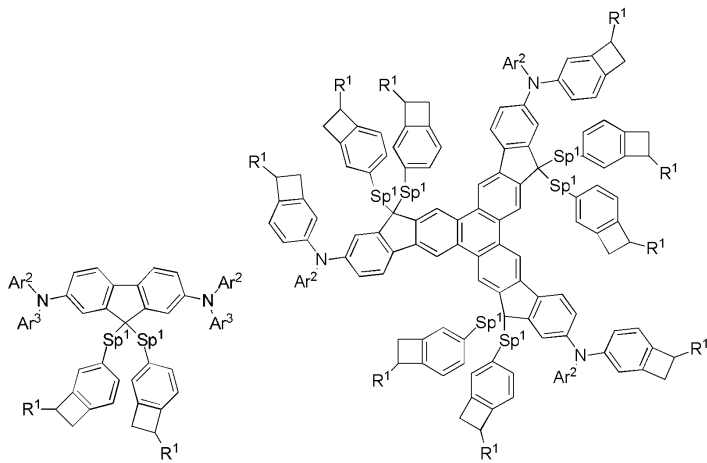
[0108]



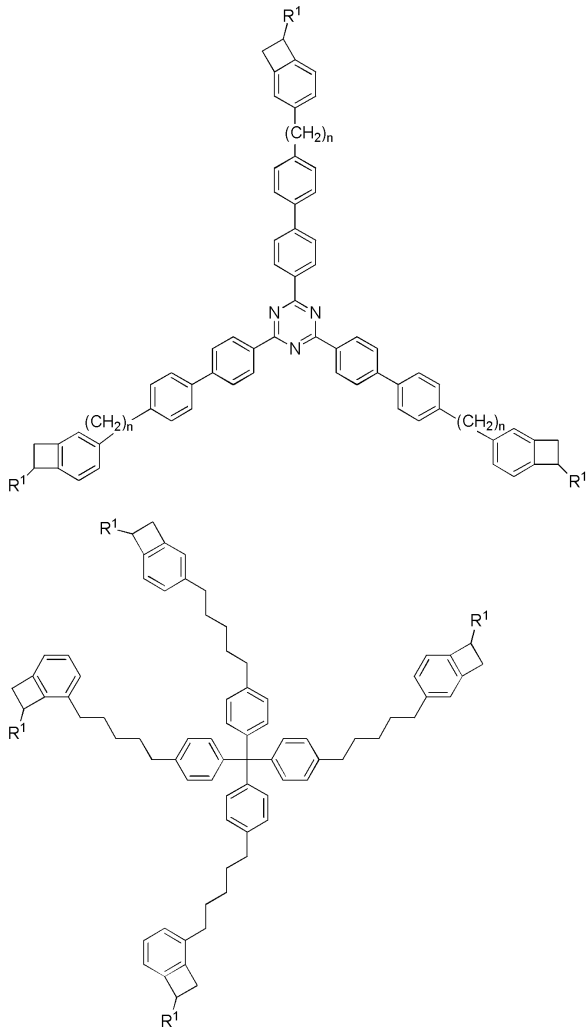
[0109]



[0110]



[0111]



[0112]

[0113] 상기 식에서,

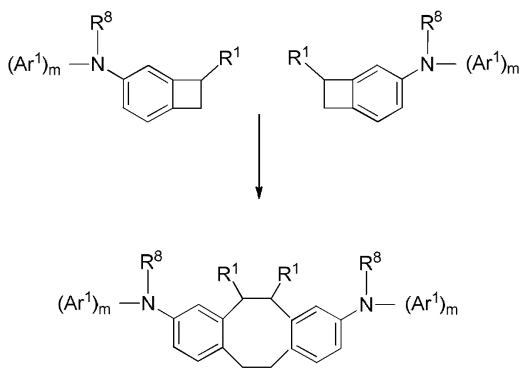
[0114] 스페이서쇄의 n은 1 내지 10이다.

[0115] 화학식 I의 화합물의 반응

[0116] 화학식 I의 화합물은, 화학식 I의 화합물의 사이클로부탄 고리가 서로와 및/또는 공-반응물과 반응하는 개환 반응에 의해 반응한다.

[0117] 하나의 실시양태에서, 화학식 I의 화합물을 함유하는 층은 하기 반응식 1에 예시되는 바와 같이 그 자체와 반응할 수 있다(간결성을 위해 단지 하나의 가능한 이성질체만이 도시됨).

[0118] [반응식 1]

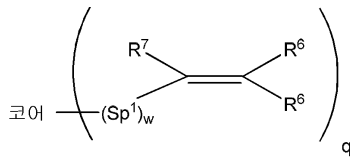


[0119]

[0120] 함께 반응되는 화학식 I의 화합물들은 동일하거나 상이할 수 있다.

[0121] 또 다른 실시양태에서, 화학식 I의 화합물은 공-반응물과 반응될 수 있다. 공-반응물은 친다이엔체(dienophile)일 수 있다. 공-반응물은 하기 화학식 X의 화합물일 수 있다:

[0122] [화학식 X]



[0123]

[0124] 상기 식에서,

[0125] 코어, Sp<sup>1</sup> 및 w는 상기 기재된 바와 같고;

[0126] R<sup>7</sup>은 H 또는 치환체이고;

[0127] R<sup>6</sup>은 H 또는 치환체이고;

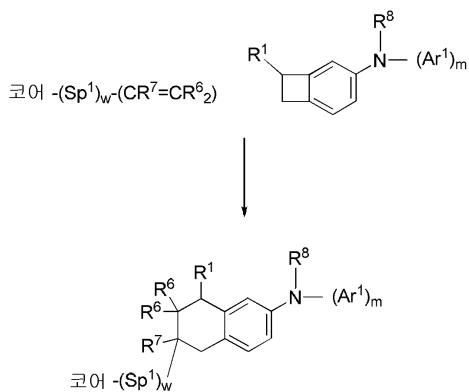
[0128] q는 1 이상, 임의적으로는 1, 2, 3 또는 4이다.

[0129] 임의적으로, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 독립적으로 H 및 C<sub>1-20</sub> 하이드로카빌, 임의적으로는 H 및 C<sub>1-20</sub> 알킬로부터 선택된다.

임의적으로, 하나 이상의 R<sup>6</sup>은 H이다.

[0130] 화학식 I의 화합물 및 화학식 X의 화합물은 하기 반응식 2에 예시된 바와 같이 반응할 수 있다(간결성을 위해 단지 하나의 가능한 이성질체만이 도시됨).

[0131] [반응식 2]



[0132]

[0133] 공-반응물이 화학식 I의 화합물과 반응하는 경우, 화학식 I의 분자와 공-반응물의 분자 사이의 반응과 경쟁 하에 화학식 I의 분자들 사이에서 반응이 일어날 수 있음을 이해할 것이다.

[0134] 화학식 I의 반응성 기의 개수, 및, 존재하는 경우, 공-반복 단위의 반응성 기의 개수는 생성물의 구조에 영향을 줄 것이다.

[0135] 단지 하나의 반응성 기를 갖는 화합물들 간의 반응은 2개의 화합물의 부가물을 형성할 것이다.

[0136] 2개의 반응성 기를 함유하는 화합물들 간의 반응은 직쇄 중합체를 형성할 수 있다. 직쇄 중합체는, 임의적으로는 2개의 반응성 기를 함유하는 공-반응물의 존재 하에 2개의 화학식 II의 반응성 기를 함유하는 화학식 I의 화합물들 간의 반응에 의해 생성될 수 있다.

[0137] 화학식 I의 화합물이 2개 초과 화학식 II의 기를 함유하는 경우, 및/또는 공-반응물이 2개 초과 반응성 기를 함유하는 경우, 반응은 분지형 중합체를 형성할 수 있다.

[0138] 화학식 I의 화합물들을 반응시킴에 의해 형성된 생성물에서 분지화 정도는 3개 이상의(예컨대, 3개 또는 4개의 반응성 기)를 갖는 반응체의 비율에 좌우될 것임을 이해할 것이다. 임의적으로, 2 몰% 이상 또는 5 몰% 이상의

반응성 화합물(화학식 I의 화합물 및, 존재하는 경우, 공-반응물 포함)은 3개 이상의 반응성 기를 함유한다. 임의적으로, 반응되는 층(reacted layer)의 형성에 사용되는 반응성 화합물의 100%까지 3개 이상의 반응성 기를 함유할 수 있다.

- [0139] 분지형 생성물을 형성하기 위해 사용될 수 있는 반응성 화합물은, 화학식 I의 화합물(이때, n은 3 이상임); 및 화학식 I의 화합물(이때, n은 2 이상일 수 있음)과 조합되어 사용되는 3개 이상의 반응성 기를 갖는 공-반응물을 포함한다.
- [0140] 분지화 정도는 화학식 I의 화합물들의 반응에 의해 형성되는 층의 용해도에 영향을 줄 수 있고, 3개 이상의 반응성 기를 함유하는 반응성 화합물의 비율은, 반응 전에 반응성 화합물을 함유하는 층의 용해도에 비해 덜 용해성이고 완전히 불용성일 수도 있는 반응되는 층을 수득하기 위해 선택될 수 있다.
- [0141] 본 발명자들은, 모든 R<sup>1</sup> 기가 H인 경우에 비해 화학식 II의 기의 사이클로부탄 고리 상의 치환체 R<sup>1</sup>의 존재는 화학식 I의 화합물의 층을 경화하는 데에 필요한 반응 온도를 감소시킬 수 있음을 확인하였다.
- [0142] 화학식 I의 화합물은, 예컨대 열 처리 및/또는 반응을 위한 과장 및 강도를 갖는 광에 대한 노출(예컨대, UV 광)에 의해 반응될 수 있다. 열 처리는 약 180°C 이하, 임의적으로는 약 160°C 이하, 임의적으로는 약 140°C 또는 120°C 이하, 임의적으로는 100°C 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 처리 시간은 약 60분 이하일 수 있다. 상기 처리 시간은 처리 온도에 좌우될 수 있다. 예컨대, 180°C 초과 온도에서의 처리는 약 10분 미만 동안 수행되는 경우 적합할 수 있다.
- [0143] 화학식 I의 화합물의 치환체 R<sup>1</sup>의 개수, 치환 위치 및 유형(identity)은, 상기 치환체가 화학식 II의 기의 반응성에 미치는 효과에 따라 선택될 수 있다. 예컨대, 치환체 R<sup>1</sup>, 예를 들면 알콕시는 반응성에서 큰 증가를 일으킬 수 있어서, 매우 저온 반응(예컨대, < 100°C)을 가능케 한다.
- [0144] 화학식 I의 화합물의 높은 반응성은, 고온 가공을 허용하지 않는 기관, 예컨대 고온에서 손상되는 플라스틱 기관을 사용하여 화학식 I의 화합물로부터 층을 형성하는 것을 가능케 할 수 있다. 또한 화학식 I의 화합물의 고온 반응성은 보다 신속한 반응을 가능케 할 수 있어서 소자 제조 시간을 감소시킨다.
- [0145] 적용
- [0146] 화학식 I의 화합물은 표면 상에 반응되는 층을 형성하기 위해 사용될 수 있다. 화학식 I의 화합물을 포함하는 층은 표면 상에 침착될 수 있고, 반응하여 반응되는 층을 형성할 수 있다.
- [0147] 화학식 I의 화합물을 포함하는 층은 표면 상에 하나 이상의 용매에 용해된 화학식 I의 화합물을 포함하는 용액을 침착시키고, 상기 하나 이상의 용매를 증발시킴에 의해 형성될 수 있다.
- [0148] 반응되는 층은 유기 전자 소자, 예컨대 유기 발광 소자의 층을 형성할 수 있다. 화학식 I의 화합물이 침착되는 표면은 반응되는 층의 기능 및 최종 소자의 구조에 좌우된다. 예컨대, 화학식 I의 화합물이 정공-수송 층을 형성하기 위해 사용되는 경우 애노드 층 또는 정공-주입 층 상에 침착될 수 있고, 발광 층을 형성하기 위해 사용되는 경우 정공-수송 층, 애노드 층 또는 정공-주입 층 상에 침착될 수 있다.
- [0149] 반응되는 층은 유기 발광 소자의 애노드와 발광 층 사이에 정공-수송 층을 형성할 수 있다.
- [0150] 반응되는 층은 발광 도판트를 포함하는 발광 층을 형성할 수 있다.
- [0151] 화학식 I의 화합물로 본질적으로 이루어진 층은 반응되어 유기 전자 소자의 층을 형성할 수 있다.
- [0152] 화학식 I의 화합물 및 하나 이상의 공-반응물을 함유하는 층은 유기 전자 소자의 층을 형성하기 위해 사용될 수 있다.
- [0153] 또한, 화학식 I의 화합물, 및 임의적으로는 하나 이상의 공-반응물을 함유하는 층은 반응하지 않는 하나 이상의 추가 화합물을 함유할 수 있다. 예컨대, 발광 층은, 하나 이상의 공-반응물과 함께 또는 이들 없이 화학식 I의 화합물 및 하나 이상의 형광 또는 인광 발광 도판트를 함유하는 층을 침착시킴으로써 형성될 수 있다.
- [0154] 정공 주입 층
- [0155] 전도성 유기 또는 무기 물질로 형성될 수 있는 전도성 정공 주입 층은 애노드로부터 반전도성 중합체 층(들) 내로 정공 주입을 개선하기 위해 애노드와 발광 층 사이에 제공될 수 있다. 정공 수송 층이 애노드와 발광 층 사이에 존재하는 경우, 정공 주입 층은 애노드와 정공 수송 층 사이에 제공될 수 있다. 도핑된 유기 정공 주입

물질의 예는 임의 치환되는 도핑된 폴리(에틸렌 다이옥시티오펜)(PEDT), 특히 전하-균형 폴리산, 예컨대 유럽 특허 제 0901176 호 및 유럽 특허 제 0947123 호에 개시된 폴리스티렌 설펜소네이트(PSS)로 도핑된 PEDT, 폴리아크릴산 또는 플루오르화된 설펜산, 예를 들어 나피온(Nafion: 등록상표); 미국 특허 제 5723873 호 및 미국 특허 제 5798170호에 개시된 폴리아닐린; 및 임의 치환되는 폴리티오펜 또는 폴리(티에노티오펜)을 포함한다. 전도성 무기 물질의 예는 전이 금속 옥사이드, 예컨대 문헌[Journal of Physics D: Applied Physics(1996), 29(11), 2750-2753]에 개시된 VOx, MoOx 및 RuOx를 포함한다.

[0156] 캐소드

[0157] OLED의 캐소드는 발광 층 내로 전자 주입을 허용하는 일함수를 갖는 물질로부터 선택된다. 다른 요소는 캐소드의 선택, 예컨대 캐소드와 발광 물질 사이의 불리한 상호작용의 가능성에 영향을 끼친다. 캐소드는 단일 물질, 예컨대 알루미늄의 층으로 이루어질 수 있다. 다르게는, 캐소드는 다수의 금속, 예를 들어 낮은 일함수 물질 및 높은 일함수 물질의 이중 층, 예컨대 국제출원공개 제 98/10621 호에 개시된 바와 같은 칼슘 및 알루미늄의 이중 층을 포함할 수 있다. 캐소드는 국제출원공개 제 98/57381 호, 문헌[Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634] 및 국제출원공개 제 02/84759 호에 개시된 바와 같은 원소 바륨의 층을 함유할 수 있다. 캐소드는 OLED의 발광 층(들)과 하나 이상의 전도성 캐소드 층, 예를 들어 하나 이상의 금속 층 사이에 금속 화합물의 박층(예컨대, 약 1 내지 5 nm)을 함유하여 정공 주입을 도울 수 있다. 금속 화합물은 특히 알칼리 또는 알칼리 토금속의 옥사이드 또는 플루오라이드, 예를 들어 국제출원공개 제 00/48258 호에 개시된 바와 같은 리튬 플루오라이드; 문헌[Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001]에 개시된 바와 같은 바륨 플루오라이드; 및 바륨 옥사이드를 포함한다. 소자 내로의 효율적인 전자 주입을 제공하기 위해, 캐소드는 바람직하게는 3.5 eV 미만, 더 바람직하게는 3.2 eV 미만, 가장 바람직하게는 3 eV 미만의 일함수를 갖는다. 금속의 일함수는, 예를 들어 문헌 [Michaelson, J. Appl. Phys. 48(11), 4729, 1977]에서 발견될 수 있다.

[0158] 캐소드는 불투명하거나 투명할 수 있다. 투명한 캐소드는 상기 소자에서 투명한 애노드를 통한 방출이 방출 픽셀 아래에 위치한 드라이브 전기 회로망에 의해 적어도 부분적으로 차단될 수 있기 때문에 능동 매트릭스 소자에 대해 특히 유리하다. 투명한 캐소드는 투명하기에 충분히 얇은 전자 주입 물질의 층을 포함할 수 있다. 전형적으로, 상기 층의 측면 전도성은 이의 얇은 두께로 인해 낮을 것이다. 이 경우에, 전자 주입 물질의 층은 투명한 전도성 물질, 예컨대 인듐 주석 옥사이드의 더 두꺼운 층과 함께 사용된다.

[0159] 투명한 캐소드 소자는 투명한 애노드를 가질 필요는 없고(물론 완전 투명한 소자를 필요로 하지 않는 한), 따라서 배면(bottom) 발광 소자에 사용된 투명한 애노드는 반사 물질의 층, 예컨대 알루미늄의 층으로 대체되거나 보강될 수 있음이 이해될 것이다. 투명한 캐소드 소자의 예는 예를 들어 영국특허 제 2348316 호에 개시되어 있다.

[0160] 캡슐화

[0161] 유기 광전자 소자는 수분 및 산소에 민감할 수 있다. 따라서, 기판은 바람직하게는 소자 내로 수분 및 산소의 진입을 막기 위한 우수한 장벽 특성을 갖는다. 기판은 통상적으로 유리이지만, 특히 소자의 가요성이 요구되는 경우에는 다른 기판이 사용될 수 있다. 예를 들어 기판은 하나 이상의 플라스틱 층, 예컨대 플라스틱과 유전체 장벽 층이 교대로 존재하는 기판, 또는 얇은 유리와 플라스틱의 라미네이트를 포함할 수 있다.

[0162] 소자는 수분 및 산소의 진입을 막기 위해 캡슐화제(나타내지 않음)로 캡슐화될 수 있다. 적합한 캡슐화제는 유리 시트, 적합한 장벽 특성을 갖는 필름, 예컨대 이산화 규소, 일산화 규소, 규소 니트라이드, 또는 중합체와 유전체가 교대로 존재하는 스택 또는 기밀 용기를 포함한다. 투명한 캐소드 소자의 경우에, 투명한 캡슐화 층, 예컨대 일산화 규소 또는 이산화 규소는  $\mu\text{m}$  수준의 두께로도 증착될 수 있으나, 하나의 바람직한 실시양태에서 상기 층의 두께는 20 내지 300 nm의 범위이다. 기판 또는 캡슐화제를 통해 스며들 수 있는 임의의 대기의 수분 및/또는 산소를 흡수하기 위한 게터(getter) 물질이 기판과 캡슐화제 사이에 배치될 수 있다.

[0163] 제형 가공

[0164] 화학식 I의 화합물을 용매 또는 2개 이상의 용매의 혼합물에 분산시키거나 용해시켜 소정 제형을 형성하고, 이를, 침착시키고 용매(들)를 증발시킴으로써 상기 화합물을 함유하는 층을 형성하는 데 사용할 수 있다. 상기 제형은 화학식 I의 화합물 외에 하나 이상의 추가의 물질을 함유할 수 있으며, 예를 들어 상기 제형은 공-반응물을 함유할 수 있다. 상기 제형의 모든 성분들은 상기 용매 또는 용매 혼합물에 용해될 수 있으며, 이 경우에, 상기 제형은 용액이거나, 또는 하나 이상의 성분들은 상기 용매 또는 용매 혼합물에 분산될 수 있다. 단독으로 사용되거나 용매 혼합물에 사용되는 용매의 예는, 비치환되거나, 또는 C<sub>1-10</sub> 알킬, C<sub>1-10</sub> 알콕시 및 할로

겐, 바람직하게는 염소, 예컨대 톨루엔, 자일렌 또는 아니솔 중에서 선택되는 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있는 방향족 화합물, 바람직하게는 벤젠을 포함한다.

[0165] 제형으로부터 층을 형성하기 위한 기법은 인쇄 및 코팅 기법, 예를 들어 스핀-코팅, 침지-코팅, 플렉소그래피 인쇄, 그라비아 인쇄, 스크린 인쇄 및 잉크젯 인쇄를 포함한다.

[0166] OLED의 유기 다중 층은 각각의 층에 대한 활성 물질을 함유하는 제형을 침착시킴으로써 형성될 수 있다. 화학식 I의 화합물을 포함하는 층의 반응은, 상기 층이, 상부 층을 침착시키는 데 사용되는 용매 또는 용매 혼합물에 실질적으로 불용성이 되도록 만들 수 있다.

[0167] 스핀-코팅과 같은 코팅 방법은 발광 층의 패턴화가 불필요한 소자(예컨대, 조명 기구 또는 단색 구획화된 디스플레이)에 특히 적합하다.

[0168] 잉크젯 인쇄와 같은 인쇄 방법은 고급 정보 콘텐츠 디스플레이, 특히 전색 디스플레이에 특히 적합하다. 소자는 제 1 전극 상에 패턴화된 층을 제공하고 단색(모노크롬 소자의 경우) 또는 다중 색(다색, 특히 전색 소자의 경우)의 인쇄를 위한 웰(well)을 한정함으로써 잉크젯 인쇄될 수 있다. 패턴화된 층은 전형적으로 예를 들어 유럽 특허 제 0880303 호에 기재된 바와 같은 웰을 한정하기 위해 패턴화된 포토레지스트의 층이다.

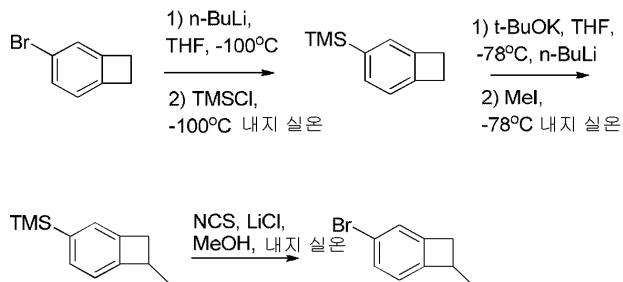
[0169] 웰에 대한 대안으로서, 잉크는 패턴화된 층 내에 한정된 채널로 인쇄될 수 있다. 특히, 포토레지스트는, 웰과 달리, 다수의 픽셀 위로 연장되고 채널 단부에서 개폐될 수 있는 채널을 형성하기 위해 패턴화될 수 있다.

[0170] 이하에서는 본 발명을 하기 실시예를 참조하여 단지 예시적으로 설명한다.

[0171] **실시예**

[0172] 3-브로모-7-메틸-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔

[0173] 하기 방법에 따라 메틸-치환된 벤조사이클로부탄을 제조하였다.



[0174]

[0175] 3-트라이메틸실릴바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔:

[0176] -100°C에서 THF(500 mL) 중의 3-브로모바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(50.0 g, 0.27 mol)의 용액에 n-BuLi(2.5 M, 115 mL, 0.29 mol)를 적가하여 내부 온도를 -95°C 미만으로 유지하였다. 혼합물을 -100°C에서 3시간 동안 교반하고 트라이메틸 실릴 클로라이드(36.7 mL, 0.29 mol)를 적가하여 내부 온도를 -95°C 미만으로 유지하였다. 혼합물을 밤새 실온으로 가온하였다.

[0177] 반응 혼합물을 0°C로 냉각하고, H<sub>2</sub>O(200 mL)로 킨칭하고, 감압 하에 농축하였다. 잔사를 헥산(3×200 mL)으로 추출하고, 합친 유기 추출물을 H<sub>2</sub>O(3×200 mL)로 세척하고, MgSO<sub>4</sub>로 건조하고, 감압 하에 농축하여 3-트라이메틸 실릴바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔을 오렌지색 오일(56 g, GC-MS: M<sup>+</sup>=176)로서 수득하고, 이를 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용하였다.

[0178] 7-메틸-3-트라이메틸실릴바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔:

[0179] -74°C에서 THF(1000 mL) 중의 t-BuOK(45.9 g, 0.41 mol)의 용액에 3-트라이메틸실릴바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(48.2 g, 0.27 mol)을 첨가한 다음, n-BuLi(164 mL, 0.41 mol)를 첨가하고, 생성 용액을 -74°C에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 상기 용액에 메틸 요오다이드(50.2 mL, 0.30 mol)를 적가하고, 반응 혼합물을 밤새 실온으로 가온하였다.

[0180] 반응 혼합물을 0°C로 냉각하고, NH<sub>4</sub>Cl(400 mL, 10% w/v) 수용액으로 킨칭하고, 감압 하에 농축하였다. 잔사를

헥산(3×200 mL)으로 추출하고, 합친 유기 추출물을 H<sub>2</sub>O(3×200 mL)로 세척하고, MgSO<sub>4</sub>로 건조하고, 감압 하에 농축하여 오렌지색 오일을 제공하였다. 이 오일을 플러그(실리카, 헥산)를 통해 여과시켜 48.1 g의 7-메틸-3-트라이메틸실릴바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔을 무색 오일(48.1 g, GC-MS: M<sup>+</sup>=190, 92.8% 수율, 이성질체들의 혼합물로서 단리됨)로서 수득하였다.

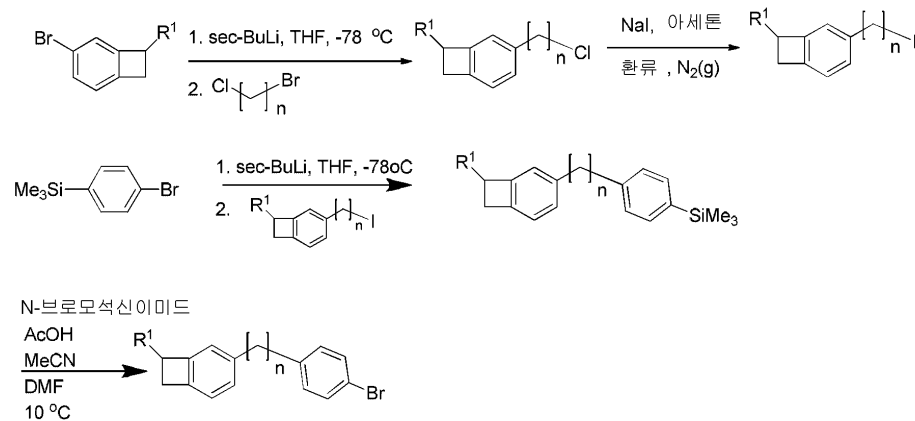
[0181] 3-브로모-7-메틸-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔:

[0182] 25°C에서 MeOH(1000 mL) 중의 7-메틸-3-트라이메틸실릴바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(48.1 g, 0.25 mol)의 용액에 N-클로로석신이미드(37.1 g, 0.28 mol)를 첨가한 다음, 리튬 브로마이드(24.1 g, 0.28 mol)를 첨가하고, 반응 혼합물을 상기 온도에서 2시간 동안 교반하였다. 이어서, H<sub>2</sub>O(200 mL)로 켄칭하고 감압 하에 농축하였다. 잔사를 헥산(200 mL×4)으로 추출하고, 합친 유기 추출물을 H<sub>2</sub>O(3×200 mL)로 세척하고, MgSO<sub>4</sub>로 건조하고, 감압 하에 농축하여 연한 황색 오일을 제공하였다. 이 오일을 칼럼 크로마토그래피(실리카, 헥산)로 정제하여 목적 생성물인 3-브로모-7-메틸-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔을 무색 오일(42.6 g, GC-MS: M<sup>+</sup>=196, M<sup>-</sup>=198, 이성질체들의 혼합물로서 단리됨)로서 수득하였다.

[0183] <sup>1</sup>H NMR (600MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.37 (d, J=7.1 Hz, 3H), 2.68 (d, J=14.2 Hz, 1H), 3.36 (dd, J=14.1 Hz, 5.2 Hz, 1H), 3.49 (m, 1H), 6.92 (d, J=7.7 Hz, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.33 (d, J=7.7 Hz, 1H).

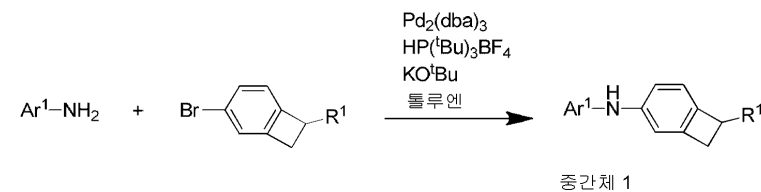
[0184] 일반적 합성 방법

[0185] 화학식 I의 화합물을 하기 일반 합성 방법에 따라 제조할 수 있다. 이 방법에서 사용된 Ar<sup>1</sup>-NH<sub>2</sub>는 예를 들면 문헌[Organic Letters, 2001, 3, 21, pp3417-3419; J. Org. Chem., 2009, 74, pp4634-4637; J. Org. Chem., 2000, 65, pp2612-2614]에 개시된 바와 같이 형성될 수 있다.



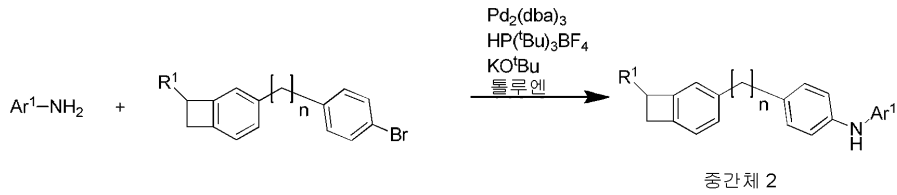
[0186]

[0187] 화학식 I의 화합물(여기서 y는 0임)을 형성하기 위한 중간체 1은 하기 반응식에 따라 형성될 수 있다.



[0188]

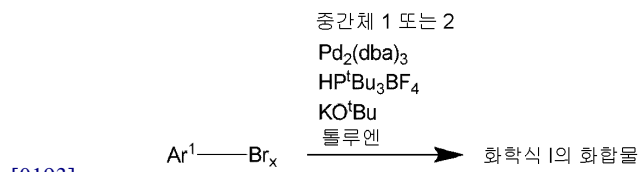
[0189] 화학식 I의 화합물(Ar<sup>3</sup>(이 경우에는 페닐)이 화학식 II의 기로 치환된 경우)을 형성하기 위한 중간체 2는 하기 반응식에 따라 형성될 수 있다.



[0190]

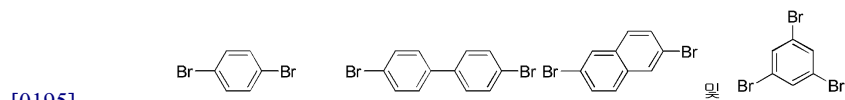
[0191] 비교적 높은 벤조사이클로부탄 반응성을 제공하는 기 R<sup>1</sup>의 경우(예컨대 페닐 또는 알콕시 기), 사이클로부탄 고리의 개환을 피하기 위해, 중간체 1 또는 중간체 2를 형성하기 위한 반응 온도를 60°C 미만으로 유지할 필요가 있다.

[0192] 화학식 I의 화합물은, 하기 일반 반응식에 따라 모노- 또는 폴리할로겐화된 Ar<sup>1</sup>을 중간체 1 또는 중간체 2와 반응시켜 합성할 수 있다.

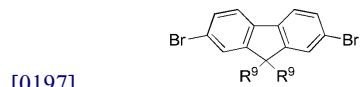


[0193]

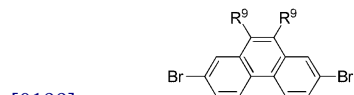
[0194] 폴리할로겐화된 화학식 I의 화합물은 하기에 기재된 바와 같이 제조된다:



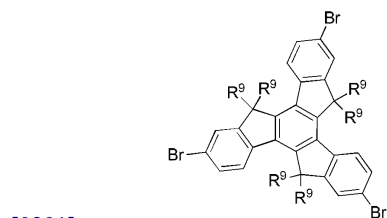
[0196] 은 예를 들면 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)로부터 상업적으로 입수가 가능하고,



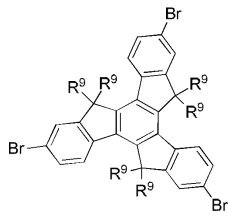
[0198] 은 예를 들면 국제출원공개 제 00/53656 호에 기재된 바와 같이 합성될 수 있다.



[0200] 은 국제출원공개 제 2005/104264 호 및 문헌[Organic Letters, 10(5), 773-776; 2008]에 개시된 경로에 의해 합성될 수 있다.



[0202] 은 문헌[in J. AM. CHEM. SOC. 2003, 125, 9944-9945]에 기재된 바와 같이 합성될 수 있다(여기서, R<sup>9</sup> = 알킬).

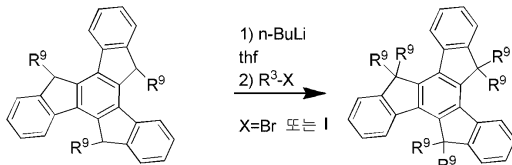
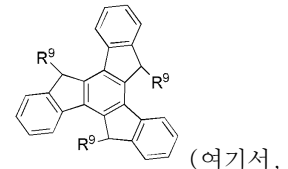


[0203]

[0204] 은 하기 절차에 의해 합성될 수 있다(여기서, R<sup>9</sup> = 아릴):

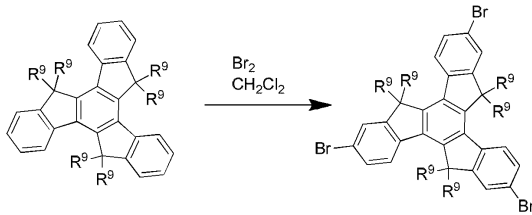
[0205]

a) 문헌[European Journal of Organic Chemistry, (19), 4127-4140; 2005]에 따라 R<sup>9</sup> = 아릴)를 합성할 수 있다;



[0206]

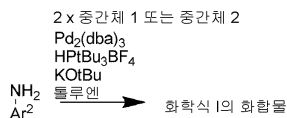
b) ; 및



[0207]

[0208] 중간체 1 또는 2를 1급 아릴 아민과 반응시켜 모노 아민을 합성할 수 있다:

[0209]

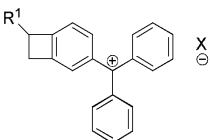


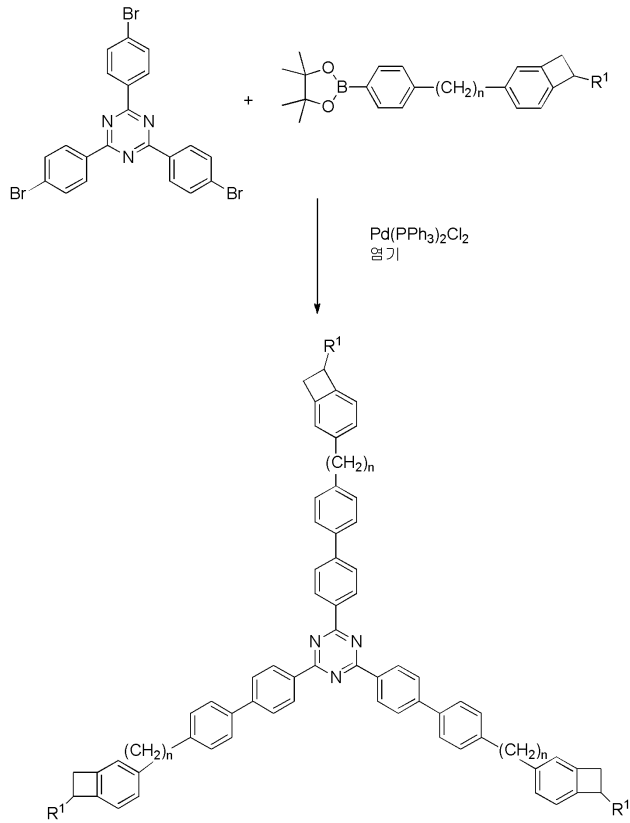
[0210]

은, 상기 기재된 바와 같이 R<sup>1</sup>-치환된 브로모-벤조사이클로부탄을 출발 물질로 하여 국제출원공개 제 2009/158069 호에 기재된 것과 유사한 절차에 의해 합성될 수 있다.

[0211]

트리아진 코어(core)를 갖는 화학식 I의 화합물은 하기 반응식에 따라 형성될 수 있으며, 여기서 트리스(4-브로모페닐)트리아진은 문헌[Chemistry Letters, (7), 545-546; 1999] 또는 국제출원공개 제 2010/084977 호에 기재된 바와 같이 형성된다:



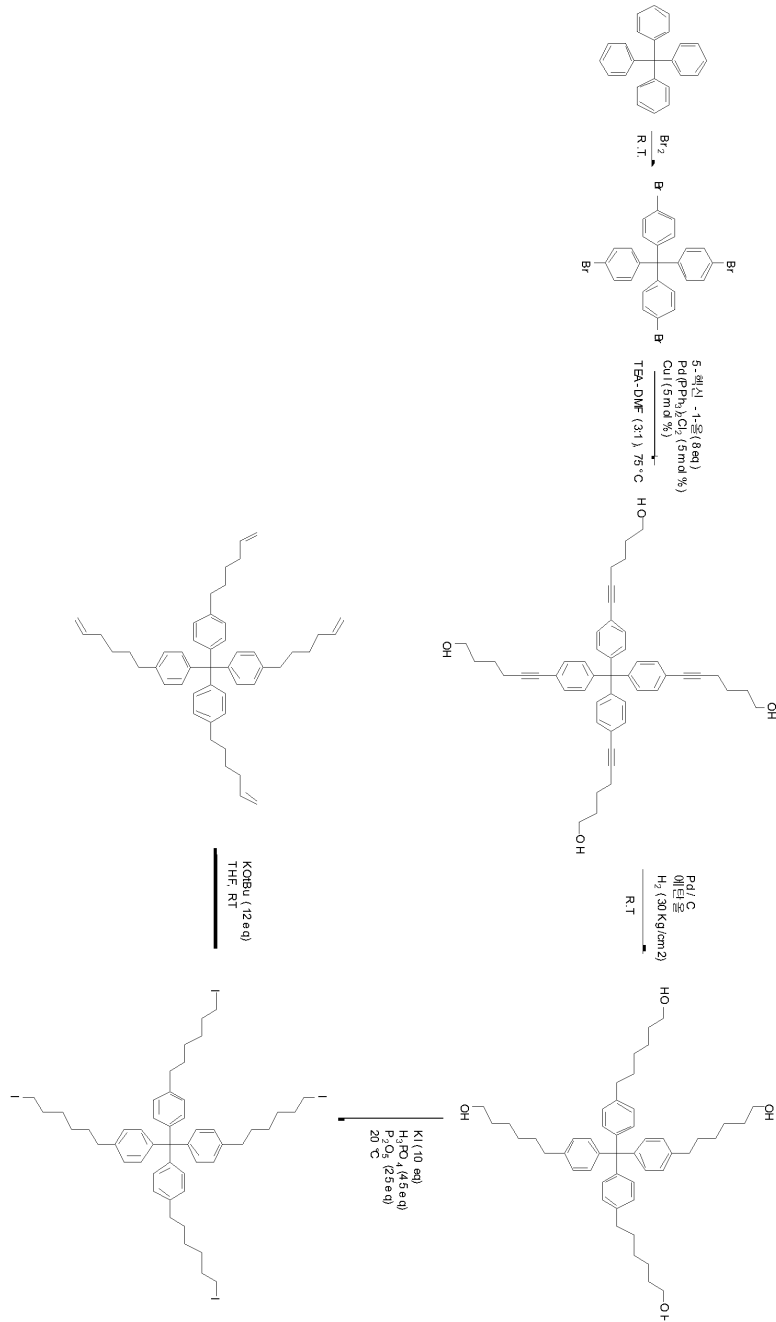


[0212]

[0213]

공-반응물

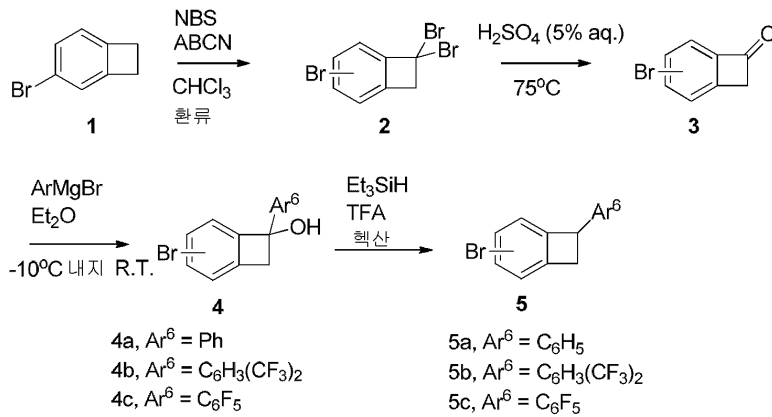
[0214] 예시적인 공-반응물은 하기 반응식에 따라 형성될 수 있다:



[0215]

[0216] 모델 화합물 합성

[0217] 벤조사이클로부탄의 반응성에 미치는 치환체 R<sup>1</sup>의 범위의 영향을 알아보기 위해, 모델 화합물 5a 내지 5c(여기서, R<sup>1</sup>은 임의 치환되는 페닐 기 Ar<sup>6</sup>이다)를 하기 반응식에 따라 제조하였다:



[0218]

[0219] 3-브로모-7,7-다이브로모-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(2):

[0220] 실온에서 클로로폼(2000 mL) 중의 3-브로모바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(1)(100.0 g, 0.546 mol)의 현탁액에 N-브로모석신이미드(233.4 g, 1.311 mol)를 첨가한 다음, 1,1'-아조비스(시아노사이클로헥산)(ABCN)(13.3 g, 0.054 mol)을 첨가하였다. 혼합물을 밤새 환류시켰다.

[0221] 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고 H<sub>2</sub>O(500 mL)로 켄칭하였다. 상들을 분리하고, 유기 추출물을 H<sub>2</sub>O(3×500 mL)로 세척하고, MgSO<sub>4</sub>로 건조하고, 감압 하에 농축하여 250 g의 오렌지색 오일을 수득하였다. 이 오일을 플러그(실리카, 90% 헥산: 다이클로로메탄)를 통해 여과하여 3-브로모-7,7-다이브로모-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(2)을 얻은 황색 오일(178 g, GC-MS: M<sup>+</sup>=337, M<sup>+</sup>=339, M<sup>-</sup>=441, M<sup>-</sup>=443, 혼합물 중의 주 이성질체는 3-브로모-7-브로모-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 및 3-브로모-7,7,8-트라이브로모-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔임)로서 수득하고, 이를 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용하였다.

[0222] 3-브로모바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-온(3):

[0223] 15°C에서 H<sub>2</sub>O(1000 mL) 중의 3-브로모-7,7-다이브로모-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(2)(186.2 g, 0.546 mol, 이론적)의 현탁액에 황산(97%, 50 mL)을 첨가하였다. 생성 혼합물을 75°C에서 4.5일 동안 교반하였다.

[0224] 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 헥산(3×400 mL)로 추출하고, 합친 유기 추출물을 NaOAc(3 중량% 수용액, 300 mL)로 세척하고 H<sub>2</sub>O(2×300 mL)로 세척하고, MgSO<sub>4</sub>로 건조하고, 감압 하에 농축하여 황색 오일을 제공하였다. 이 오일을 플러그(실리카, 헥산:다이클로로메탄의 구배)를 통해 여과하여 3-브로모바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-온(3)을 얻은 황색 오일(55.7 g, GC-MS: M<sup>+</sup>=196, M<sup>-</sup>=198, 51% 수율, 이성질체들의 혼합물로서 수득됨)로서 수득하였다.

[0225] <sup>1</sup>H NMR (600MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.99 (s, 2H), 7.22 (d, J=8.0 Hz, 1H), 7.58 (d, J=8.0 Hz, 1H), 7.72 (s, 1H).

[0226] 3-브로모-7-아릴-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(5)의 일반적 합성 방법

[0227] 3-브로모-7-아릴-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올(4):

[0228] -10°C에서 디에틸 에터(20 mL) 중의 3-브로모바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-온(3)(2.0 g, 10.1 mmol)의 용액에 아릴 그리나드(Grignard)를 첨가하였다. 생성 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하고, 0°C에서 HCl(2 M 수용액, 10 mL)로 켄칭하였다. 상들을 분리하고, 유기 추출물을 H<sub>2</sub>O(3×20 mL)로 세척하고, MgSO<sub>4</sub>로 건조하고, 감압 하에 농축하였다. 잔사를 플러그(실리카, 헥산:다이클로로메탄의 구배)를 통해 여과하여 3-브로모-7,7-다이브로모-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올(4)을 이성질체들의 혼합물로서 수득하였다.

[0229] 3-브로모-7-아릴-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(5):

[0230] 0°C에서 헥산 중의 3-브로모-7-아릴-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올(4)(1 당량)의 현탁액에 트라이에틸실란(1.5 당량)을 첨가한 다음, 트라이플루오로아세트산(5 당량)을 첨가하였다. 생성 혼합물을 실온에

서 1시간 동안 교반하고 얼음/물(20 mL)에 부었다. 상들을 분리하고, 유기 추출물을 NaOAc(10 중량% 수용액, 20 mL)로 세척하고 H<sub>2</sub>O(4×20 mL)로 세척하고, MgSO<sub>4</sub>로 건조하고, 감압 하에 농축하였다. 잔사를 플러그(실리카, 헥산)를 통해 여과하여 3-브로모-7-아릴-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(5)을 이성질체들의 혼합물로서 수득하였다.

- [0231] 구체적 물질
- [0232] 3-브로모-7-페닐-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올(4a):
- [0233] 3-브로모바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-온(3)(2.0 g, 10.1 mmol), 다이에틸 에터(20 mL), 페닐 마그네슘 브로마이드(다이에틸 에터 중의 3 M, 3.4 mL, 10.1 mmol)를 사용하여 3-브로모-7-페닐-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올(4a)을 얻은 황색 오일(2.1 g, GC-MS: M<sup>+</sup>=274, M<sup>-</sup>=276, 75% 수율, 이성질체들의 혼합물로서 단리됨)로서 수득하였다.
- [0234] <sup>1</sup>H NMR (600MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.65 (s, 1H), 3.57 (d, J=14.3 Hz, 1H), 3.64 (d, J=14.3 Hz, 1H), 7.16 (d, J=7.9 Hz, 1H), 7.30 (m, 1H), 7.35 (m, 2H), 7.40 (s, 1H), 7.45 (d, J=8.8 Hz, 2H), 7.47 (d, J= 7.8 Hz, 1H).
- [0235] 3-브로모-7-(3',5'-비스(트라이플루오로메틸)벤질)-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올(4b):
- [0236] 다이에틸 에터(3.8 mL) 중의 3,5-비스(트라이플루오로메틸)-브로모벤젠(3.27 g, 11.7 mmol)의 용액으로부터 3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐 마그네슘 브로마이드를 제조하였다. 여기에 마그네슘 터닝(turning)(0.30 g, 12.2 mmol) 및 촉매량의 요오다이드를 첨가하였다. 1시간 동안 환류시키고, 실온으로 냉각하고, 그 자체로 사용하였다.
- [0237] 3-브로모바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-온(3)(2.0 g, 0.015 mol), 다이에틸 에터(20 mL), 3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐 마그네슘 브로마이드(다이에틸 에터 중의 3 M, 3.8 mL, 11.7 mmol)를 사용하여 3-브로모-7-(3',5'-비스(트라이플루오로메틸)벤질)-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올(4b)(3.17 g, GC-MS: M<sup>+</sup>=410, M<sup>-</sup>=412, 76% 수율, 이성질체들의 혼합물로서 단리됨)를 수득하였다.
- [0238] 3-브로모-7-펜타플루오로 페닐-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올(4c):
- [0239] 다이에틸 에터(12 mL) 중의 브로모펜타플루오로벤젠(2.88 g, 11.7 mmol)의 용액으로부터 펜타플루오로페닐 페닐 브로마이드를 제조하였다. 여기에 마그네슘 터닝(0.30 g, 12.2 mmol) 및 촉매량의 요오다이드를 첨가하였다. 1시간 동안 환류시키고, 실온으로 냉각하고, 그 자체로 사용하였다.
- [0240] 3-브로모바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-온(3)(2.0 g, 0.015 mol), 다이에틸 에터(10 mL), 펜타플루오로페닐 마그네슘 브로마이드(다이에틸 에터 중의 1 M, 12 mL, 11.7 mmol)를 사용하여 3-브로모-7-펜타플루오로페닐-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올(4c)을 오일(3.2 g, GC-MS: M<sup>+</sup>=364, M<sup>-</sup>=366, 86% 수율, 이성질체들의 혼합물로서 단리됨)로서 수득하였다.
- [0241] 3-브로모-7-페닐-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(5a):
- [0242] 3-브로모-7-페닐-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올(4a)(2.1 g, 7.6 mmol), 헥산(10 mL), 트라이에틸실란(1.3 g, 11.5 mmol), 트라이플루오로 아세트산(4.3 g, 38.2 mmol)을 사용하여 3-브로모-7-페닐-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(5a)을 얻은 황색 오일(1.5 g, GC-MS: M<sup>+</sup>=258, M<sup>-</sup>=260, 76% 수율, 이성질체들의 혼합물로서 단리됨)로서 수득하였다.
- [0243] <sup>1</sup>H NMR (600MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.06 (dd, J=14.2 Hz, 1.8 Hz, 1H), 3.71 (dd, J=14.2 Hz, 5.6 Hz, 1H), 4.62 (m, 1H), 7.03 (d, J=7.7 Hz, 1H), 7.23 (m, 3H), 7.31 (m, 3H), 7.42 (d, J=7.8 Hz, 1H).
- [0244] 3-브로모-7-(3',5'-비스(트라이플루오로메틸)벤질)-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(5b):
- [0245] 3-브로모-7-(3',5'-비스(트라이플루오로메틸)벤질)-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(4b)(3.2 g, 7.7 mmol), 헥산(10 mL), 트라이에틸실란(1.3 g, 11.5 mmol), 트라이플루오로 아세트산(4.4 g, 38.6 mmol)을 사용하여 3-브로모-7-(3',5'-비스(트라이플루오로메틸)벤질)-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(5b)(0.8 g,

GC-MS:  $M^+=394$ ,  $M^-=396$ , 26% 수율, 이성질체들의 혼합물로서 단리됨)을 수득하였다.

[0246]  $^1\text{H NMR}$  (600MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.11 (dd,  $J=14.3$  Hz, 2.5 Hz, 1H), 3.81 (dd,  $J=14.3$  Hz, 5.7 Hz, 1H), 4.72 (m, 1H), 7.05 (d,  $J=7.9$  Hz, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.48 (d,  $J=7.8$  Hz, 1H), 7.66 (s, 2H), 7.76 (s, 1H).

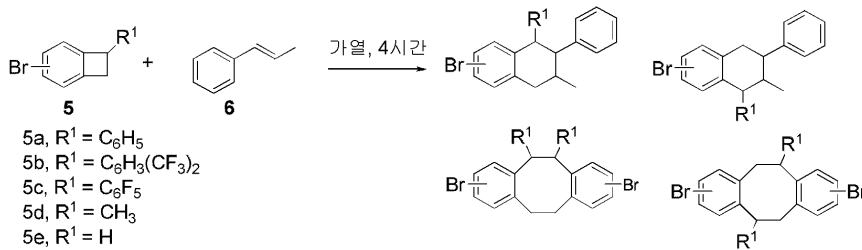
[0247] 3-브로모-7-펜타플루오로페닐-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(5c):

[0248] 3-브로모-7-펜타플루오로페닐-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올(4c)(3.1 g, 8.5 mmol), 헥산(15 mL), 트라이에틸실란(1.08 g, 9.34 mmol), 트라이플루오로 아세트산(9.7 g, 84.9 mmol)을 사용하여 3-브로모-7-펜타플루오로페닐-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(5c)(2.7 g, GC-MS:  $M^+=348$ ,  $M^-=351$ , 73% 수율, 이성질체들의 혼합물로서 단리됨)을 수득하였다.

[0249]  $^1\text{H NMR}$  (600MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.43 (dd,  $J=14.3$  Hz, 2.8 Hz, 1H), 3.76 (dd,  $J=14.3$  Hz, 5.7 Hz, 1H), 4.86 (m, 1H), 6.99 (d,  $J=7.9$  Hz, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.41 (d,  $J=7.8$  Hz, 1H).

[0250] 모델 화합물의 반응성

[0251] 하기 반응식에서 디스-알더(Diels-Alder)형 반응 모델 화합물들의 화합물 6과의 상대적 반응성을 결정하였다:



[0252]

[0253] 모델 화합물(0.1 mmol)과 트랜스-베타-메틸스티렌(0.1 mmol, 0.118 g, 화합물 6)을 혼합하여 반응시켰다. 반응 혼합물을 질소 분위기 하에서 4시간 동안 하기 표에 제시된 온도에서 교반하였다.

[0254] 반응된 모델 화합물의 백분율을 GC-MS에 의해 측정하여 상대적 반응성을 측정하였다.

명칭	5a (R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	5b (R=C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	5c (R=C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )	5d (R=CH <sub>3</sub> )	5e (R=H)
구조					
160°C	100%	-	-	13.4-15.1%	0.5-0.6%
140°C	100%	91%	76%	1.6%	-
120°C	65%	-	29%	-	-

[0255]

[0256] 160°C에서의 결과는 치환된 모델 화합물 5a 및 5d이 비치환된 모델 화합물 5e보다 상대적 반응성이 더 크다는 것을 보여주고 있다.

[0257] 더 저온에서의 결과는 치환된 모델 화합물, 특히 페닐(비치환되거나 치환된 페닐을 모두 포함함)로 치환된 모델 화합물의 반응성이 특히 크다는 것을 보여주고 있다.

[0258] 소자 실시예

[0259] ITO/HIL/HTL/LEL/캐소드 구조를 갖는 소자를 제조하였다. 여기서, ITO는 인듐-주석 옥사이드 캐소드이고, HIL은 정공 주입 층이고, HTL은 정공 수송 층이고, LEL은 발광 층이다.

[0260] 정공 주입 층은 전도성 정공 주입 물질의 층을 스핀-코팅하여 형성하였다. 정공 수송 층은 용액으로부터 화학식 I의 화합물을 스핀-코팅하여 형성하였다. 이 층을 열판 위에서 가열하여 화학식 I의 화합물을 반응시켰다. 발광 층은 정공 수송 층 위에서 형광성 폴리플루오렌을 스핀-코팅하여 형성하였다. 캐소드는 제 1 금속 플루오

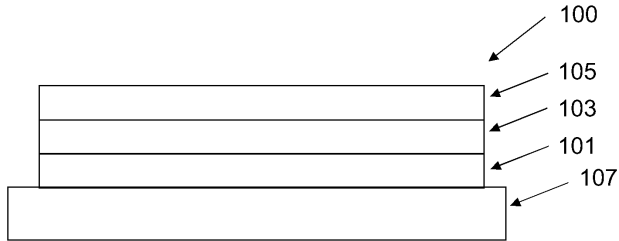
라이드 층, 제 2 알루미늄 층 및 제 3 은 층을 증발시켜 형성하였다.

[0261]

본 발명이 특정 예시적 실시양태로 기재되었지만, 본원에 개시된 특징의 다양한 개질, 변형 및/또는 조합이 하기 청구범위에 기재된 본 발명의 범주를 벗어나지 않고 당해 분야 숙련자에게 명백함을 알 수 있을 것이다.

**도면**

**도면1**



专利名称(译)	发明名称		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020140090577A</a>	公开(公告)日	2014-07-17
申请号	KR1020140002238	申请日	2014-01-08
[标]申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 住友化学有限公司		
申请(专利权)人(译)	剑桥显示科技有限公司 수미토모케미칼컴퍼니리미티드		
当前申请(专利权)人(译)	剑桥显示科技有限公司 수미토모케미칼컴퍼니리미티드		
[标]发明人	HUMPHRIES MARTIN J 험프리즈마틴제이 BOURCET FLORENCE 부셋플로렌스		
发明人	험프리즈마틴제이 부셋플로렌스		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/0067 H01L51/56 H01L51/0052 H01L51/006 H01L51/0054 C07C15/00 H01L51/0059 H01L51/5056 H01L51/0056 H01L51/5088 C07C13/00		
优先权	2013000376 2013-01-09 GB		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

公开了一种形成电子器件层的方法，例如有机发光器件，该方法包括沉积包含式I化合物，核 - (反应性基团) n的前体层的步骤，并使式I化合物在开环加成反应中，其中式I化合物与其自身反应或非聚合共反应物反应。在式I中，核是非聚合核心基团；n为1或更大；每个反应基团在每次出现时可以相同或不同，是式II的基团。在式II中，Sp1在每次出现时独立地代表间隔基团；w在每次出现时独立地为0或1；每次出现的Ar独立地表示芳基或杂芳基；每次出现的R<sup>1</sup>独立地表示H或取代基，条件是至少一个R<sup>1</sup>是取代基；和\*是式II的基团与核心的连接点；其中式(I)化合物与其本身或非聚合物共反应物反应。优选的式(II)的反应性基团是取代的苯并环丁烷。

